

Applica on No. 09/752,781
Amdt. dated September 2, 2003
Reply to Office Action of April 2, 2003
Docket No. 8007-1012

REMARKS

Claims 3 and 4 have been amended so as to sharpen their definition of the invention relative to the cited references.

Claims 7-10 have been cancelled.

New claims 11 and 12 are submitted herewith, that are believed to be proper as to form and patentable over the cited references.

Reconsideration is accordingly respectfully requested, for the rejection of the claims as anticipated by CAPPARELLA et al. 5,698,176 or NAGAYAMA et al. 6,383,683, or as unpatentable over CAPPARELLA et al. or NAGAYAMA et al. in view of EP 0 373 791.

The heat treatment of the electrolytic manganese dioxide according to the present invention is not merely drying, but firing, as is evident from the Examples of the present specification where the heat treatment is conducted at 430° C for four hours.

It is known to persons skilled in the art that electrolytic manganese dioxide is a γ -manganese dioxide, and after it is fired at around 400° C, the γ -manganese dioxide is converted to a β -manganese dioxide as a result of the change in its crystal structure.

Applicat on No. 09/752,781
Amdt. dated September 2, 2003
Reply to Office Action of April 2, 2003
Docket No. 8007-1012

In contrast, the heat treatment according to NAGAYAMA et al. is conducted at 50° C for thirty minutes, which is obviously merely drying.

Therefore, the manganese dioxide taught in NAGAYAMA et al. remains γ -manganese dioxide even after the heat treatment.

In addition, the β -manganese dioxide set forth in new claim 11 has a sodium content of 0.1 to 0.2% by weight, which is different from the sodium content of CAPPARELLA et al.

To support the above comments, we attach a copy of the relevant pages of "Handbook of Batteries" as reference material, together with an English translation of the relevant part thereof. As is clearly described in this reference material, it is well known to those skilled in the art that as a change of the crystal structure occurs due to heat treatment, electrolytic manganese dioxide is in γ phase from room temperature to 250° C, and is transformed into γ - β phase from 270 to 400° C and into β phase at over 420° C.

As the new and amended claims clearly bring out these distinctions with ample particularity, it is believed that they are all patentable, and reconsideration and allowance are respectfully requested.

The Commissioner is hereby authorized in this, concurrent, and future replies, to charge payment or credit any

Applica on No. 09/752,781
Amdt. dated September 2, 2003
Reply to Office Action of April 2, 2003
Docket No. 8007-1012

overpayment to Deposit Account No. 25-0120 for any additional
fees required under 37 C.F.R. § 1.16 or under 37 C.F.R. § 1.17.

Respectfully submitted,

YOUNG & THOMPSON



Robert J. Patch, Reg. No. 17,355
745 South 23rd Street
Arlington, VA 22202
Telephone (703) 521-2297
Telefax (703) 685-0573
(703) 979-4709

RJP/lrs

Application No. 09/752,781
Amdt. dated September 2, 2003
Reply to Office Action of April 2, 2003
Docket No. 8007-1012

APPENDIX:

The Appendix includes the following item(s):

- extract from "Handbook of Batteries" published January 20, 1995 by Maruzen Co., Ltd. of Japan and the English language translation of page 132, lines 8-13

増補版

電池便覧

電池便覧編集委員会 編

編集代表

松田 好晴

竹原 善一郎

丸善株式会社

目 次

1 電池の形式と分類

1.1 電池の構成	3	1.3.4 燃料電池	15
1.1.1 ボルタ電池	3	1.4 電池から得られるエネルギー	16
1.1.2 電池の構成	3	1.4.1 電池から得られる理論電圧	16
1.1.3 実用電池	4	1.4.2 電池の起電力	17
1.1.4 活物質の再生	5	1.4.3 電池の分極	19
1.2 実用電池とその種類	5	1.4.4 電池の自己放電と活物質の消耗	20
1.2.1 一次電池	5	1.4.5 電池のエネルギー密度と出力密度	22
1.2.2 二次電池	6	1.5 電池に用いられる材料	22
1.2.3 燃料電池	7	1.5.1 電池の電解質	22
1.2.4 再生型電池	9	1.5.2 電池の活物質	27
1.2.5 物理電池	10	1.6 実用電池概観	33
1.3 電池開発の歴史	11	1.6.1 一次電池	33
1.3.1 電池の誕生	11	1.6.2 二次電池	34
1.3.2 一次電池 (乾電池)	13	1.6.3 燃料電池	36
1.3.3 二次電池 (湿電池)	14	1.6.4 物理電池	38

2 一次電池

2.1 概 要	41	2.3.6 特 性	74
2.2 一次電池の使用法と評価法	42	2.3.7 用 途	76
2.2.1 電池の種類・電気化学系記号・形状 寸法	42	2.3.8 取扱い方法	77
2.2.2 評 価 法	45	2.3.9 お わ り に	78
2.2.3 一次電池の選択の目安	46	2.4 アルカリマンガン電池	78
2.3 マンガン乾電池	47	2.4.1 概 要	78
2.3.1 概 要	47	2.4.2 電池電極反応	78
2.3.2 電池電極反応	47	2.4.3 電池構造	81
2.3.3 電池構造	53	2.4.4 材 料	85
2.3.4 材 料	61	2.4.5 製 法	95
2.3.5 製 法	72	2.4.6 特 性	97
		2.4.7 用 途	98

目 次	
2-4-8 取扱 い 法.....	99
2-4-9 お わ り に.....	99
2-5 酸化銀電池.....	99
2-5-1 概 要.....	99
2-5-2 電池電極反応.....	100
2-5-3 電池構造.....	102
2-5-4 材 料.....	102
2-5-5 製 法.....	106
2-5-6 特 性.....	108
2-5-7 用 途.....	111
2-5-8 取扱 い 法.....	113
2-6 リチウム電池.....	113
2-6-1 概 要.....	113
2-6-2 電池電極反応.....	116
2-6-3 電池構造と特性.....	117
2-6-4 材 料.....	130
2-6-5 製 法.....	140
2-6-6 用 途.....	144
2-6-7 取扱 い 法.....	145
2-7 その他の一次電池.....	145
2-7-1 ニッケル-亜鉛一次電池.....	145
2-7-2 水銀電池.....	147
2-7-3 空気電池.....	151
2-7-4 海水電池.....	156
2-7-5 そ の 他.....	159

3 二 次 電 池

3-1 概 要.....	165
3-2 電池の使用法と評価法.....	167
3-2-1 電池の使用法.....	167
3-2-2 電池の評価法.....	167
3-3 鉛蓄電池.....	172
3-3-1 概 要.....	172
3-3-2 鉛蓄電池の充放電反応.....	173
3-3-3 電池構造.....	187
3-3-4 材 料.....	190
3-3-5 製 法.....	193
3-3-6 特 性.....	198
3-3-7 用 途.....	202
3-3-8 密閉型鉛蓄電池.....	212
3-3-9 取扱 い 法.....	220
3-3-10 評価試験法.....	224
3-4 アルカリ蓄電池.....	227
3-4-1 概 要.....	227
3-4-2 電池電極反応.....	230
3-4-3 電池構造と特性.....	238
3-4-4 用 途.....	258
3-4-5 取扱 い 法.....	259
3-5 密閉型ニッケル-カドミウム蓄電池.....	259
3-5-1 概 要.....	259
3-5-2 原 理.....	260
3-5-3 電池構造.....	264
3-5-4 材料と製法.....	285
3-5-5 特 性.....	269
3-5-6 最近の動向.....	276
3-5-7 用 途.....	281
3-5-8 取扱 い 法.....	281
3-6 大形二次電池.....	282
3-6-1 概 要.....	282
3-6-2 ナトリウム-硫黄電池.....	284
3-6-3 亜鉛-塩素電池.....	291
3-6-4 亜鉛-炭素電池.....	298
3-6-5 レドックス・フロー電池.....	306
3-7 その他の二次電池.....	310
3-7-1 概 要.....	310
3-7-2 金属-空気電池.....	312
3-7-3 ニッケル-水素電池.....	316
3-7-4 リチウム電池.....	322
3-7-5 ポリマー電池.....	338
3-7-6 ポリアニン電池.....	343

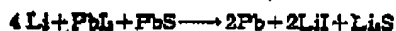
130 2-1 電池

ニルビリジニ・ $n\text{Li}$ ($\text{P2VP} \cdot n\text{Li}$) 電池である。この電池では、 Li 負極と $\text{P2VP} \cdot n\text{Li}$ 正極とを直接接触させることによって生成する LiI が、固体電解質の役割をする。なお、 $\text{P2VP} \cdot n\text{Li}$ 中のヨウ素は、van der Waals 力で結合している。電池反応は、

$$2\text{LiI} + \text{P2VP} \cdot n\text{Li} \longrightarrow \text{P2VP} \cdot (n-1)\text{Li} + 2\text{LiI}$$

で示される。開路電圧は 2.8 V で、 LiI の導電率が $10^{-5} \text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$ と小さいことから μA オーダーでの放電が可能である。

一方、 $\text{Li}/\text{LiI}(\text{AlO}_3)/\text{PbI}_2\text{-PbS}$ 電池では、 LiI に Al_2O_3 を混合した電解質が用いられ、導電率が $10^{-5} \text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$ に向上させている。PbS は正極の容量増大のために混合されている。放電反応は、



で示される。この系を用いたコイン形電池の開路電圧は 1.89 V であって、 $\text{P2VP} \cdot n\text{Li}$ 電池に比べると低く、またエネルギー密度もやや小さいが、負荷電流を大きく取れることが特徴である。

この他にも新しい固体電池が次々と研究されており、 $\text{Li}/\text{LiBr}/\text{P2VP} \cdot n\text{Li}$ 電池は、 $\text{P2VP} \cdot n\text{Li}$ 電池のヨウ素の代わりに臭素を付加したものである。このために開路電圧は 3.5 V と高く、エネルギー密度も高いが、 LiBr 電解質のイオン導電率が低いために、負荷電流が小さい。 $\text{Li}/\text{LiI}/\text{アセリジニウム} \cdot n\text{Li}$ ($\text{BP} \cdot n\text{Li}$) 電池は、 P2VP の代わりに BP を用いて電流を取り出しやすくしている。また、 $\text{Li}/\text{LiI}(\text{AlO}_3)/\text{TIS}_2\text{-S}$ 電池は、 $\text{PbI}_2\text{-PbS}$ の代わりに $\text{LiI}(\text{AlO}_3)$ を混合した $\text{TIS}_2\text{-S}$ を用いて、電圧を高くし、エネルギー密度も約 2 倍 ($0.9\text{--}1.0 \text{Wh} \cdot \text{cm}^{-2}$) に向上させている。

以上述べた P2VP ・ハロゲン結晶を正極に用いる電池では、漏液がない、自己放電が少ない、電解質の自己修復性があるなどの優れた点があるが、固体電解質のイオン伝導度が低いため大きな電流が取り出せない。したがって、高いリチウムイオン伝導度をもつ固体電解質を求めて、 $\text{Li}-\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$ 、 Li_3N 、 $\text{Li}_3\text{N}-\text{LiI}$ 、

LiOH 、 $\text{Li}_2\text{ZnGa}_2\text{O}_8$ などが検討されている。また安定性などに課題はあるが、 $10^{-5} \text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$ 以上と有機電解液に結合できそうな材料が見い出されつつある。

一方、固体電解質の非晶質化が高いイオン導電率を得る手段として有力である。ホウ酸リチウム系 ($\text{LiCl}-\text{Li}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3$) およびリン酸リチウム系 ($\text{LiI}-\text{LiPO}_3$) ガラスでは、室温でのイオン導電率が $10^{-5} \text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$ 程度のものが得られ、 LiNbO_3 については、溶融状態からローラ急冷してガラス状態にするのにより、結晶では 1000℃ で $10^{-5} \text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$ 程度の導電率を室温で $10^{-5} \text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$ 程度まで向上させている。また、硫化合物系ガラスにおいては、 $\text{LiI}-\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5$ 系および $\text{LiI}-\text{Li}_2\text{S}-\text{B}_2\text{S}_3$ 系において、室温で $10^{-5} \text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$ 程度の高い導電率が報告されている。さらに、蒸着薄膜形成時の急冷効果を利用して LiAlF_4 などの熱力学的には安定に存在しない固溶体を作製し、 $10^{-5} \text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$ 程度のイオン導電率を得ている。さらに、炭素膜の現象として、 $\text{LiSiO}_3-\text{Li}_2\text{BO}_3$ 系ガラスのように混合アニオン効果により伝導度が高くなることも報告されている。

2-6-4 材料

a. リチウム金属

リチウムは原子番号 3、原子量 6.94 で、融点 185℃、沸点 1336℃ の銀白色の軟らかい金属である。硬度は 0.6 で、ナトリウムより硬く、鉛より軟らかい。密度は、0.534 で金属中最も軽い。自然には金属として存在せず、リン酸雲母、リン酸輝石などの鉱石として産出する。地殻における存在度は、Na、K より少ないが、銀、金より多く、意外にも電池に多量に使用されている鉛より多い。その精錬は鉱石を化学処理して塩化リチウムとし、これを熔融塩電解して金属リチウムとする。具体的には、粉碎した鉱石に硫酸を混入して約 250℃ で加熱し、生成した硫酸リチウムを抽出する。次いで炭酸カリウムを加えて炭酸塩とし、これを硫酸

表 2-6-4 各種金属元素の比較

金属元素	原子量	原子価	密度 $\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$	電気容量		電圧電位 E° V
				$\text{Ah} \cdot \text{g}^{-1}$	$\text{Ah} \cdot \text{cm}^{-2}$	
リチウム	6.94	1	0.534	3.86	2.06	-3.045
ナトリウム	22.99	1	0.98	1.17	1.08	-2.714
マグネシウム	24.32	2	1.738	2.20	3.82	-2.37
アルミニウム	26.98	3	2.699	2.98	8.04	-1.66
カルシウム	40.08	2	1.55	1.94	2.08	-2.84
亜鉛	65.38	2	7.130	0.92	5.85	-0.763

2.6 リチウム電池 131

に溶かし、塩化リチウムとして析出させる。これと多少異なった化学処理法もあるが、電解に関しては、無水の塩化リチウムと塩化カリウムをほぼ1:1の組成に溶いた電解液から450℃近辺で電析を行い、金属リチウムとするのが一般的である。

リチウムを電池の負極材料としてみると、その放電反応は



で表されるいわゆる溶解型である。電極電位は、表2-6-4に示すように-3.045Vと極めて小さな値を有する。しかも、原子量が小さく、電気容量(Ab・g⁻¹)が3.86と大きいから、重量当りのエネルギー密度の飛躍的に高い電極が期待できる材料である。しかし、リチウムはNaとほぼ等しいが、水と激しく反応して水素ガスを発生するので、非水の有機電解液を用いる必要があり、この選定が重要である。電極としては通常シート状の金属リチウムが用いられ、純度的には、いわゆるNa含有量の低いLi(99.97%以上)が使われる。Naが多いと電池製造工程で腐食、変色が起こりやすく、また電池としての貯蔵中にも有機電解液と副反応を生じ、自己放電の原因となることがある。リチウムと合金をつくる金属は、Sn, Pb, Al, Au, Pt,

Zn, Cd, Ag, Mgであり、Ti, Cu, Ni, ステンレス鋼は合金を作らないとされている。素電体あるいは負極と接する電池ケース材料を選定するときに注意を要する。

リチウムは、リチウム化合物として、医薬品や潤滑剤、冶金(脱ガス、脱酸剤、脱硫および一般精錬)、合金、などの分野に用いられてきたが、リチウム電池の出現により金属としての使用量が大幅に増えた材料である。

b. 二酸化マンガン

二酸化マンガン-リチウム電池では375~400℃の熱処理を行った電解二酸化マンガンが正極活性物質に主として使用される。二酸化マンガンの熱処理および種々の二酸化マンガンが放電特性などに及ぼす影響についてつぎに述べる。

(i) 二酸化マンガンの熱処理 二酸化マンガンをリチウム電池の正極活性物質に用いた電池は放電特性あるいは保存特性が劣るとされていたが、二酸化マンガンを熱処理することにより放電特性だけでなく保存特性も改良され、実用電池として生産されるようになった。二酸化マンガン-リチウム電池では活性なリチウムを負極に用いるので、二酸化マンガンはリチウム

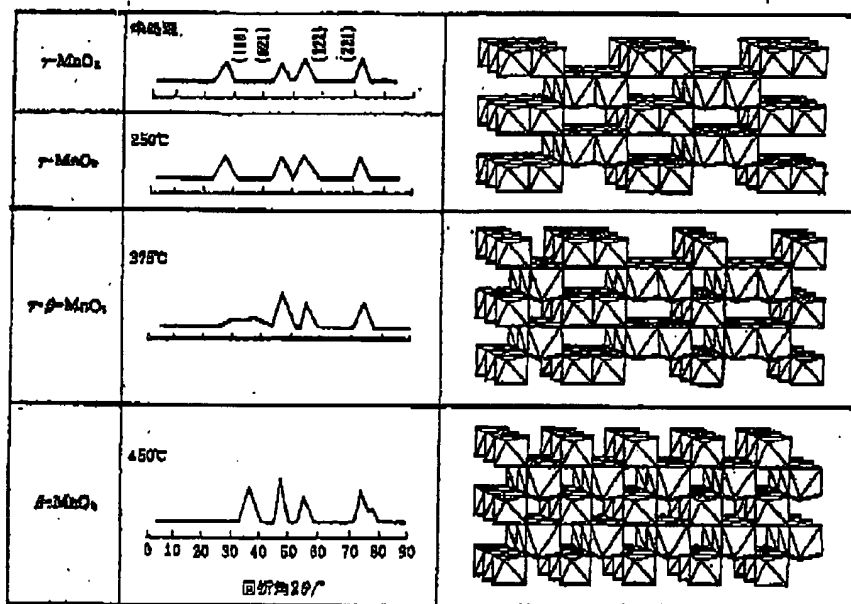
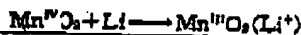


図 2-6-88 種々の温度で熱処理した電解二酸化マンガンのX線回折および構造

132 2-1 一次電池

食糧に影響しない程度に水を含まないと必要である。また、二酸化マンガンの放電反応は次式で表されるように、二酸化マンガンの結晶格子中にリチウムイオンが侵入する反応であるので、二酸化マンガンはリチウムイオンが拡散するのに最適な結晶構造を持つことも必要である。



二酸化マンガンの水分量および結晶構造には熱処理が大きな影響を与える。

窒素中で種々の温度で熱処理した電解二酸化マンガンのX線回折図および構造図を図2-6-38、水分量を図2-6-39に示す。室温から250℃では α 相、270～400℃では γ - β 相、420℃以上では β 相を示す。 γ 相、 β 相はそれぞれ1×2チャンネル、1×1チャンネルの構造を持つ。 γ - β 相は1×2チャンネルと1×1チャンネルの固相した構造を持つ。さらに二酸化マンガンが400℃以上の熱処理を行うと三酸化二マンガン(Mn_2O_3)となる。

二酸化マンガンは熱処理前には水分を5 wt%程度含むが、熱処理温度の上昇とともに水分量は減少する。二酸化マンガンの状態で活物質として用いる際には1%程度の水分の侵入は避けられないが、この水分は結晶格子中に結合された形で存在し脱けるために電池の保存特性に影響を与えない。

種々の温度で熱処理した電解二酸化マンガンの放電特性を図2-6-40に示す。熱処理温度が高いほど放電初期電圧は高いが、250℃以下では利用率も低く、急速するように保存特性も悪い。二酸化マンガンの利用率が高く、安定な放電特性を示す最適な熱処理温度は375～400℃である。

400℃で熱処理した二酸化マンガンの種々の電流密度での放電特性を図2-6-41に示す。低電流密度での二酸化マンガンの利用率は100%に近い値となる。

種々の温度で熱処理した二酸化マンガンを用いたリチウム電池の80℃、11ヵ月保存後の残存容量率を図2-6-42に示す。375～400℃の温度範囲での自己放電率は概算で1年当り1%以下である。放電特性だけでなく保存特性に関しても最適な熱処理温度は375～400℃である。

(B) 種々の二酸化マンガン EMD (電解二酸化マンガン)、NMD (天然二酸化マンガン) およびCMD (化学二酸化マンガン) の二酸化マンガン含有量

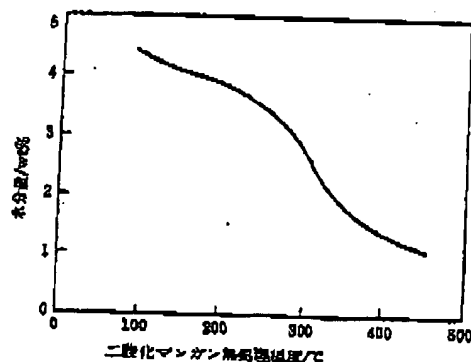


図 2-6-39 電解二酸化マンガンの熱処理温度と水分量

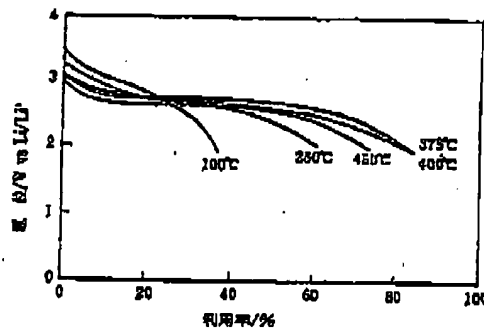


図 2-6-40 種々の温度で熱処理した電解二酸化マンガンの放電特性

を表2-6-5に示す。EMDとCMDは91～94%とはほぼ同じ値を持ち、NMDは約80%と低い。

400℃で熱処理した種々の二酸化マンガンを用いた試験電池(外径30.0mm、総高25mm)の12k Ω 負荷での放電特性を図2-6-43に示す。NMDを用いた電池の放電時間は他の二酸化マンガンに比べて短い。EMDとCMDを用いた電池では安定な放電特性が得られるが、EMDが最大の放電容量を示す。

12k Ω 負荷での種々の二酸化マンガンの利用率を表2-6-6に示す。EMDとCMDの利用率は99～100%であり、NMDの利用率も90%以上の値を示す。NMD中には SiO_2 などの不純物が多いので、リチウムイオンの二酸化マンガン結晶格子中での拡散が妨害されるために利用率が低下すると考えられる。

c. フッ化黒鉛

フッ化黒鉛は、一般に化学式で $(\text{CF}_x)_n$ と表される

2-6 リチウム電池 133

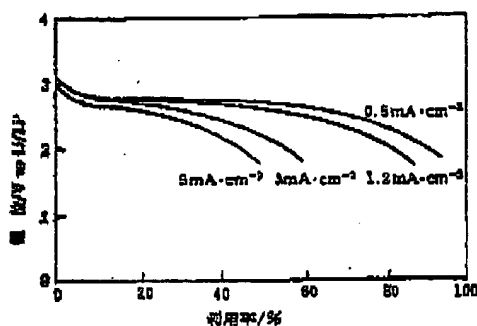
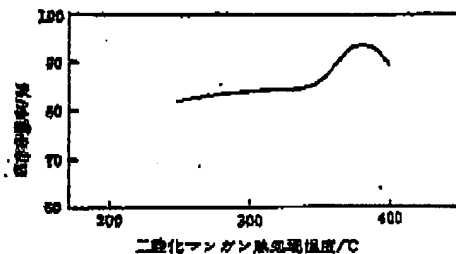


図 2-6-41 400℃で熱処理した二酸化マンガン
の電圧電流特性



電 池: CR 2025
保存条件: 60℃, 11ヶ月
負 荷: 5.6Ω 温度: 20℃
図 2-6-42 電圧の温度で熱処理した二酸化マンガンを用いた
リチウム電池の保存後の電圧電流特性

表 2-6-5 電圧の二酸化マンガン中の
二酸化マンガン含有率

種 類	二酸化マンガン含有率/%
EMD	91.8
NMD	80.7
CMD	93.6

炭素とフッ素の層状化合物である。この化合物の発見は古く、すでに1934年に黒鉛(graphite)を400℃以上の荷重でフッ素ガスを用いて直接フッ素化することによって灰色のフッ化黒鉛 $[(CF_x)_n]$ が合成されている。その後やや研究は途絶えていたが、近年、フッ化物の層状化合物に用いる炭素電極の不動電化がフッ化黒鉛に起因することが明らかにされ、その生成や物性に對する検討が詳細に行われた。

完全なフッ素化されたフッ化黒鉛 $[(CF)_n, x=1]$ は白色であり、その結晶構造は図2-6-2に示した通りである。この生成反応は次式で示される。

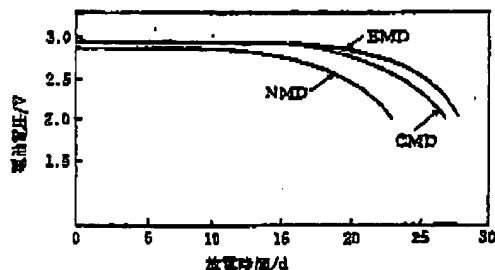


図 2-6-43 400℃で熱処理した電圧の二酸化マンガン
の放電特性 (負荷: 12kΩ)

電気化学協会, "電池技術", p. 59 (1981)

表 2-6-6 電圧の二酸化マンガン中の
利用率(12kΩ負荷)

種 類	利 用 率/%
EMD	100
NMD	90.7
CMD	99.3

フッ素化の進行とともに、黒鉛のa, b軸の炭素(G-C)間距離1.54Åはほとんど変化せず、c軸方向への層間隔d(001)が、フッ素の侵入によって膨張し、(C-F)層間がほぼ等間隔(5Åから8Å)に積み重なった構造になる。これに伴い、六方晶系の炭素六角網目が平面性を失ってジグザグ構造に変化する。

フッ化黒鉛は、通常、天然黒鉛などの結晶性の炭素から生成されるが、カーボンブラック、木炭などの非晶質炭素からも生成される。これら黒鉛以外の炭素材料から生成したものも同じような構造と性質を有するのでフッ化黒鉛(graphite fluoride)あるいはフッ化炭素(carbon monofluoride)と総称されている。

物理化学的性質としては、耐薬品性に優れており、耐熱性も500℃とポリテトラフルオロエチレンなどのフッ素樹脂に比べはるかに高く、潤滑性や撥水性も優れる。加えて酸化能(フッ素化能)を有する。この酸化能が、電気化学的に電池活性物質として利用される。フッ化黒鉛は、いまだ工業的な応用として潤滑剤などに一部利用されていたが、リチウム電池用正極活性物質として、初めて大量に生産されるようになった新しい工業材料といえる。

リチウム負極と組み合わせた電池の全反応は、次式で示され、フッ化黒鉛の理論電気量は $0.864 \text{ Ah} \cdot \text{g}^{-1}$ である。



電池便覧 増補版

平成7年1月20日 発行

編集代表 松田 好晴
竹原 啓一郎

発行者 鈴木 保夫
出版事業部 岡山徳信

発行所 丸善株式会社 東京・日本橋

出版事業部 〒113 東京都文京区本郷二丁目38番1号
編集部 電話 (03)5634-5081/FAX (03)5634-2458
営業部 電話 (03)5634-5571/FAX (03)5634-2458
郵便振替口座 東京 7-5 号

© Yoshiharu Matsuda, Zen-ichiro Takehara, 1995

出版印刷・株式会社精興社/製本・株式会社松谷社

ISBN 4-621-04020-0 C3058

Printed in Japan

MI 0003-US/OH

[English translation of the relevant part of the "Handbook of Batteries"]

An enlarged edition of "Handbook of Batteries"

Date of publication: January 20, 1995

Publishing office: MARUZEN CO., LTD

(At page 132, lines 8-13)

Quantity of water and crystal structure of a manganese dioxide is greatly influenced by heat treatment.

The heat treatment is conducted to an electrolytic manganese dioxide in the air at various temperatures. The X-ray diffraction pattern and the crystal structure view of the thus heat-treated electrolytic manganese dioxide are shown in Figure 2·6·38. Values of water of the same is shown in Figure 2·6·39. At from room temperatures to 250°C it indicates γ phase, at from 270~400°C it indicates γ - β phase, and at over 420°C it indicates β phase.